

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
4. MÄRZ 1954

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr 905 547

KLASSE 39c GRUPPE 2501

N 4966 IVc / 39c

Christiaan Pieter van Dijk und  
Franciscus Johannes Fredericus van der Plas, Amsterdam (Niederlande)  
sind als Erfinder genannt worden

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag

## Verfahren zum Polymerisieren olefinisch ungesättigter Verbindungen

Zusatz zum Patent 891 746

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. Januar 1952 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 24. Dezember 1950

Patentanmeldung bekanntgemacht am 2. Juli 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 21. Januar 1954

Die Priorität der Anmeldung in den Niederlanden vom 17. Januar 1951 ist in Anspruch genommen

Das Patent 891 746 bezieht sich im wesentlichen auf ein Verfahren zum Polymerisieren olefinisch ungesättigter Verbindungen in einem aus einer Lösung eines Emulgators in Wasser bestehendem Medium, bei welchem ein Strom von Tropfen der zu polymerisierenden Verbindung bzw. Verbindungen von einer Verteilungsvorrichtung durch die wässrige Phase geführt wird, wobei die Bewegung dieser Tropfen gegenüber der wässrigen Phase im wesentlichen durch die Differenz im spezifischen Gewicht der beiden Phasen herbeigeführt wird. Die Tropfen der zu polymerisierenden Verbindung bzw. Verbindungen, welche durch die wässrige Phase hindurchgestromt sind, vereinigen sich unter Bildung einer einheitlichen Schicht. In den meisten

Fällen wird das Monomer aus dieser Schicht zu der Verteilungsvorrichtung zurückgeführt.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren der vorstehend beschriebenen Art, bei welchem nicht nur das Monomer, sondern auch die wässrige Phase zirkuliert. Dieser Umlauf findet in einem geschlossenen Kreislauf statt, welcher von dem mit der wässrigen Phase gefüllten Raum gebildet wird.

Der Umlauf kann mit Hilfe einer Pumpe bewirkt werden. Es ist jedoch einfacher, den Impuls der bewegten Tröpfchen auszunutzen. Wenn der Kreislauf einen senkrechten Teil enthält, in welchem die Verteilungsvorrichtung angeordnet ist und durch welchen sich die Monomertröpfchen bewegen, fließt die wässrige Phase in derselben Richtung:

20

25

30

Die Bewegung der wäßrigen Phase kann beschleunigt werden, indem man das Monomer mit hoher Geschwindigkeit zuführt. Sehr hohe lineare Geschwindigkeiten des Monomers in den Austrittsöffnungen der Verteilungsvorrichtung haben jedoch eine nachteilige Wirkung, da sie zu kleineren und weniger regelmäßigen Tröpfchengrößen führen, so daß die Trennung des Monomers von der wäßrigen Phase erschwert wird. Vorzugsweise werden keine linearen Zuführungsgeschwindigkeiten benutzt, welche die lineare Geschwindigkeit der wäßrigen Phase an der Zuführungsstelle um mehr als 30 cm/Sek. übersteigen. Im Hinblick auf die Abtrennung der Tropfen am anderen Ende der wäßrigen Phase ist es zweckmäßig, daß die Zuführungsgeschwindigkeit des Monomers diejenige der wäßrigen Phase um 8 bis 12 cm/Sek. übersteigt.

Durch Umführen der wäßrigen Phase im Kreislauf können verschiedene Vorteile erzielt werden.

Wenn ein horizontaler Teil des Kreislaufs längs der Grenzfläche zwischen wäßriger Phase und einheitlicher Phase des abgetrennten Monomers verläuft, wird die Trennung der Monomertröpfchen wesentlich erleichtert. Fig. 1 ist eine schematische Darstellung eines solchen Kreislaufs. Die wäßrige Phase 1 läuft in der Richtung des Pfeiles um infolge des aufwärts gerichteten Impulses der Monomertröpfchen, welche durch die Verteilungsvorrichtung 2 zugeführt werden. Die Monomertröpfchen, welche ihren Kreislauf durch die wäßrige Phase beendet haben, scheiden sich in der einheitlichen Phase 3 ab. Das Monomer wird von hier durch die Leitung 4, in welche die Pumpe 5 eingeschaltet ist, im Kreislauf zu der Verteilungsvorrichtung 2 zurückgeführt. Die wäßrige Phase kann durch die Leitungen 6 und 7 zu- bzw. abgeführt werden, während die Zufuhr von Monomer durch Leitung 8 erfolgen kann. Die Trennung des Monomers wird aus folgenden Gründen erleichtert: a) Die Grenzfläche ist vergrößert; b) verunreinigende Teilchen an der Grenzfläche müssen sich in der Fließrichtung bewegen, so daß der größere Teil der Grenzfläche sauber ist; c) die monomeren Tröpfchen werden an einem Ende der Grenzfläche angereichert und vereinigen sich so leichter.

Es ist wesentlich, daß die Verteilungsvorrichtung durch welche die zu polymerisierende Verbindung bzw. die zu polymerisierenden Verbindungen in die wäßrige Phase eintritt bzw. eintreten, ebenfalls in dem obenerwähnten Kreislauf angeordnet ist.

Gemäß der Beschreibung des Patents 891 746 befindet sich die Verteilungsvorrichtung in der Nähe des einen Endes der Wasserkolonne. Vorzugsweise soll die Verteilungsvorrichtung dann in kurzem Abstand von dem Ende der Wasserkolonne angebracht sein. In diesem Fall wird die wäßrige Phase aus dem Raum hinter der Verteilungsvorrichtung abgezogen, so daß die abgeleitete wäßrige Phase nur wenig Monomer mit sich führt. Hierin liegt jedoch ein Nachteil, weil der Raum hinter der Verteilungsvorrichtung ein toter Raum ist, in welchem die wäßrige Phase weniger gelöstes Monomer enthält als anderswo.

Wenn, wie bei der Erfindung, die wäßrige Phase hinter der Verteilungsvorrichtung vorbeifließt, ist die Bildung eines toten Raumes unmöglich. Gleichzeitig bietet der Kreislauf eine ausgezeichnete Möglichkeit, eine von monomeren Tropfen freie wäßrige Phase abzuziehen. Die wäßrige Phase soll zweckmäßig in kleiner Entfernung vor der Verteilungsvorrichtung abgezogen werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die lineare Geschwindigkeit, mit welcher das Monomer eingeführt wird, auf einen höheren Wert als sonst eingestellt werden kann, ohne daß die Tropfenbildung unregelmäßig wird. In einer stillstehenden wäßrigen Phase wird die Tropfenbildung, wenn die Einführungsgeschwindigkeit von Monomer 30 cm/Sek. übersteigt, allmählich so unregelmäßig, daß die Abtrennung der Tropfen am anderen Ende der wäßrigen Phase gestört wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Wert von 30 cm/Sek. durch die Größe der linearen Geschwindigkeit der wäßrigen Phase erhöht.

In Fig. 2 ist schematisch ein Kreislauf dargestellt, in welchem eine Verteilungsvorrichtung angeordnet ist. In dieser Figur und auch in den übrigen haben die Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie in Fig. 1.

Fig. 3 stellt einen Fall dar, in welchem der Kreislauf sowohl die Grenzfläche der Phasen als auch die Verteilungsvorrichtung berührt. Fig. 4 bezieht sich auf einen ähnlichen Fall; sie enthält eine stromlinienförmige Unterteilung 9. In Fig. 5 trennt eine zylindrische Wandung 10 den mit der wäßrigen Phase gefüllten Raum in zwei konzentrische Teile. Die Verteilungsvorrichtung 2 ist ringförmig in der äußeren Kammer angeordnet. Die wäßrige Phase steigt durch die äußere Kammer hoch und fließt durch die innere Kammer zurück. Während die Fig. 1 bis 5 sich auf solche Fälle beziehen, in welchen das Monomer leichter ist als die wäßrige Phase, wird in Fig. 6 ein Fall dargestellt, in welchem die monomere Phase schwerer ist. Im übrigen entspricht die Vorrichtung gemäß Fig. 6 derjenigen nach Fig. 3.

#### Beispiel

Der verwendete Apparat entsprach dem in Fig. 6 dargestellten. Er war hergestellt aus einem Glasrohr mit kreisförmigem Querschnitt und einem Durchmesser von 4 cm. Die senkrechten Teile des Kreislaufs waren 60 cm, die horizontalen Teile 20 cm lang. Die Ecken waren abgerundet. Die Verteilungsvorrichtung für das Monomer bestand aus einem einzelnen Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von 6 mm, das nach unten gerichtet war. Außer der Pumpe war ein Vorratsbehälter für das Monomer in die Verbindungsleitung zwischen dem unteren Teil des Apparates und der Verteilungsvorrichtung eingeschaltet.

Der unterste, horizontale Teil der Vorrichtung war etwa zur Hälfte mit Vinylidenchlorid gefüllt. Der übrige Raum des Kreislaufs war mit einer wäßrigen Phase gefüllt, welche 0,5% eines Gemisches von Natriumalkylsulfonaten, welches er-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

halten wird durch Behandeln eines Gemisches gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, welche 5 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, mit Chlor und Schwefeldioxyd und anschließende Verseifung 10 der gebildeten Sulfochloride mit Natriumhydroxyd. 0,3% Kaliumpersulfat, 0,15% Natriumbisulfit (NaHSO<sub>3</sub>) und 0,15% Natriumbicarbonat enthielt. Der Vorratsbehälter in der Verbindungsleitung 15 4 war ebenfalls mit Vinylidenchlorid gefüllt. 10 Die Temperatur wurde auf 28° erhöht und dann die Umlaufpumpe 5 in Betrieb gesetzt.

Das Vinylidenchlorid wurde zunächst mit der Geschwindigkeit von 10 l je Stunde in die wäßrige Phase eingeleitet. Nachdem die Konzentration des 15 Polymerisats in der wäßrigen Phase auf 1% gestiegen war, wurde diese Geschwindigkeit auf 40 l je Stunde gesteigert.

Die Verteilung der Tropfengröße des Monomers blieb praktisch gleichmäßig. Die Abscheidung der 20 Tropfen am unteren Ende des Kreislaufs verlief glatt. Das Maß der Bildung von Polymerisat betrug 80 g je Liter wäßriger Phase und je Stunde. Die wäßrige Phase lief in 10 bis 20 Sekunden einmal um.

25 Nachdem die Konzentration des Polymerisats auf 20% gestiegen war, wurde der Prozeß kontinuierlich weitergeführt. Durch Zufuhr frischer wäßriger Phase und Abziehen der gebildeten Polymerisatsuspension wurde die Konzentration des Polymerisats auf 20% gehalten. Das Vinylidenchlorid im Vorratsbehälter wurde in dem erforderlichen Maße ergänzt.

PATENTANSPRÜCHE:

35 1. Verfahren zur Polymerisation olefinisch ungesättigter Verbindungen in einem Medium, das aus einer Lösung eines Emulgators in Wasser besteht, wobei ein Strom von Tropfen

der zu polymerisierenden Verbindung bzw. Verbindungen von einer Verteilungsvorrichtung 40 durch die wäßrige Phase hindurchgeführt und die Bewegung dieser Tropfen in bezug auf die wäßrige Phase hauptsächlich durch die Differenz im spezifischen Gewicht der beiden Phasen 45 bedingt wird, und wobei die Tropfen der zu polymerisierenden Verbindung bzw. Verbindungen, welche durch die wäßrige Phase hindurchgeströmt sind, sich zu einer einheitlichen Schicht vereinigen und die so abgetrennte zu polymerisierende Verbindung bzw. Verbindungen 50 zu ihrer Einführungsstelle in die wäßrige Phase zurückgeführt wird bzw. werden, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der wäßrigen Phase gefüllte Raum einen geschlossenen Kreislauf bildet, in welchem die wäßrige Phase umläuft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der geschlossene Kreislauf, welcher von dem mit der wäßrigen Phase gefüllten Raum gebildet wird, einen senkrechten Teil enthält, in welchem die Bewegung der Tropfen der zu polymerisierenden Verbindung bzw. Verbindungen den Kreislauf der wäßrigen Phase herbeiführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch 65 gekennzeichnet, daß ein horizontaler Teil des Kreislaufs längs der Grenzfläche zwischen wäßriger Phase und der einheitlichen Phase der zu polymerisierenden Verbindung bzw. Verbindungen verläuft.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch 70 gekennzeichnet, daß die Verteilungsvorrichtung, durch welche die zu polymerisierende Verbindung bzw. die Verbindungen in die wäßrige Phase eingeführt wird bzw. werden, in den 75 Kreislauf eingeschaltet ist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

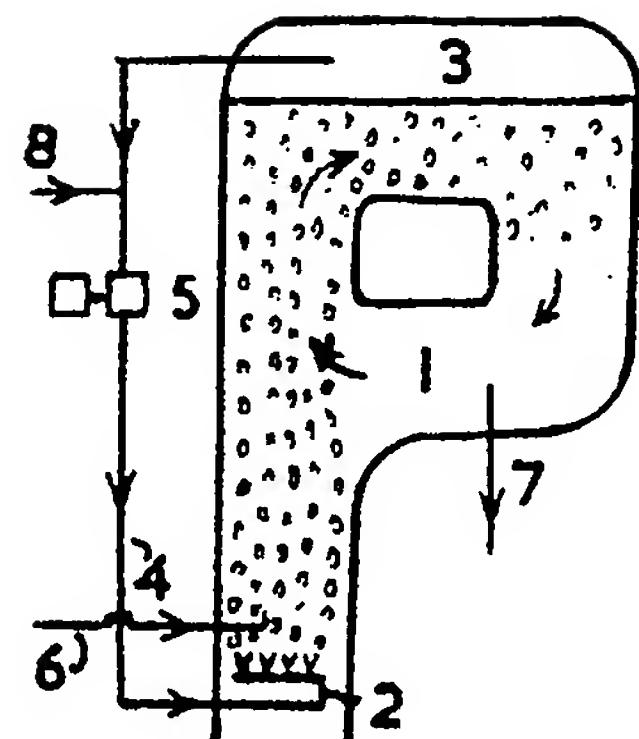


FIG. 1

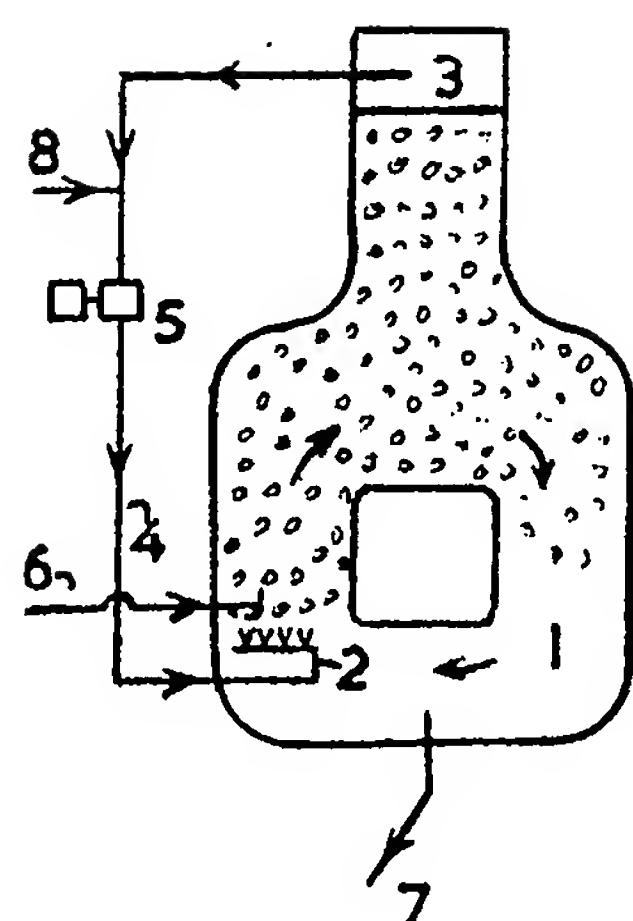


FIG. 2

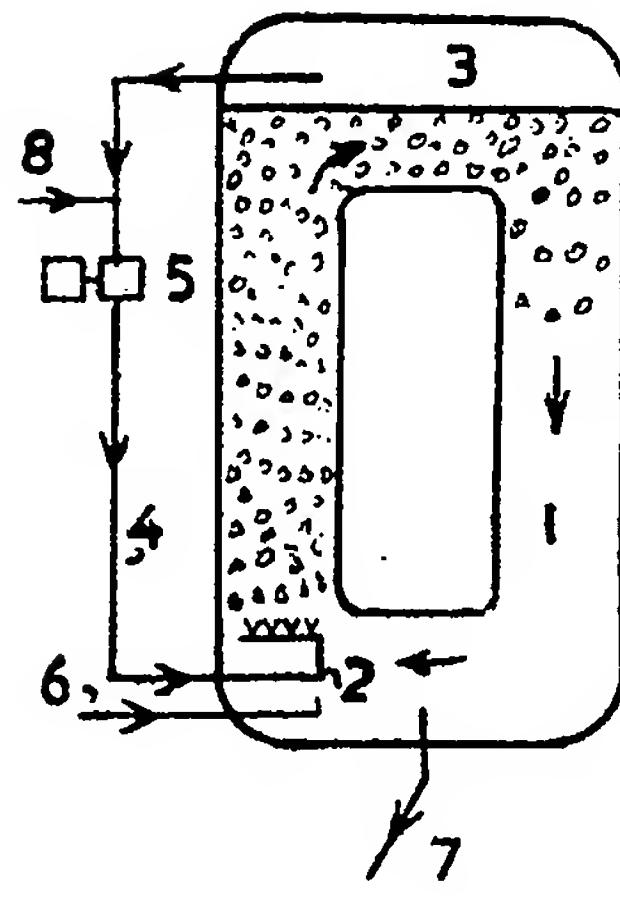


FIG. 3

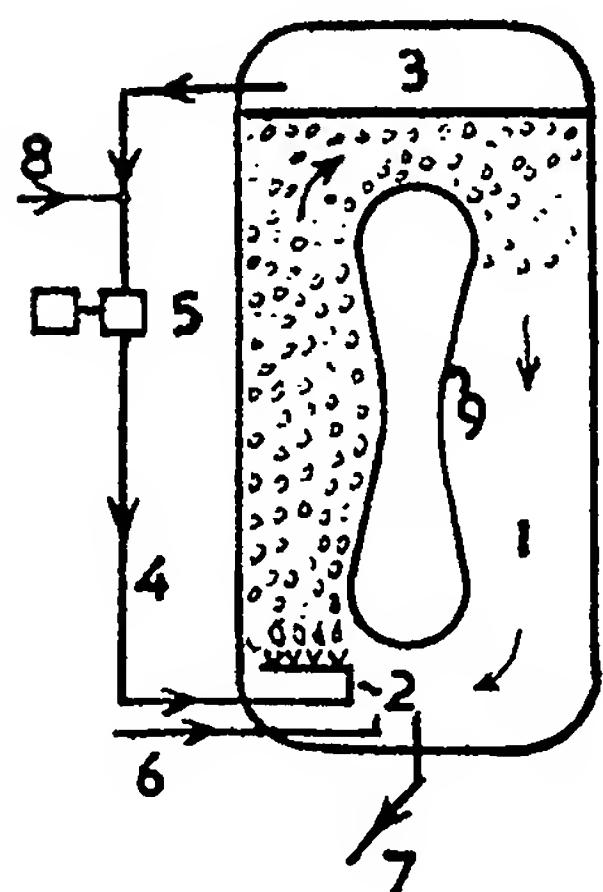


FIG. 4

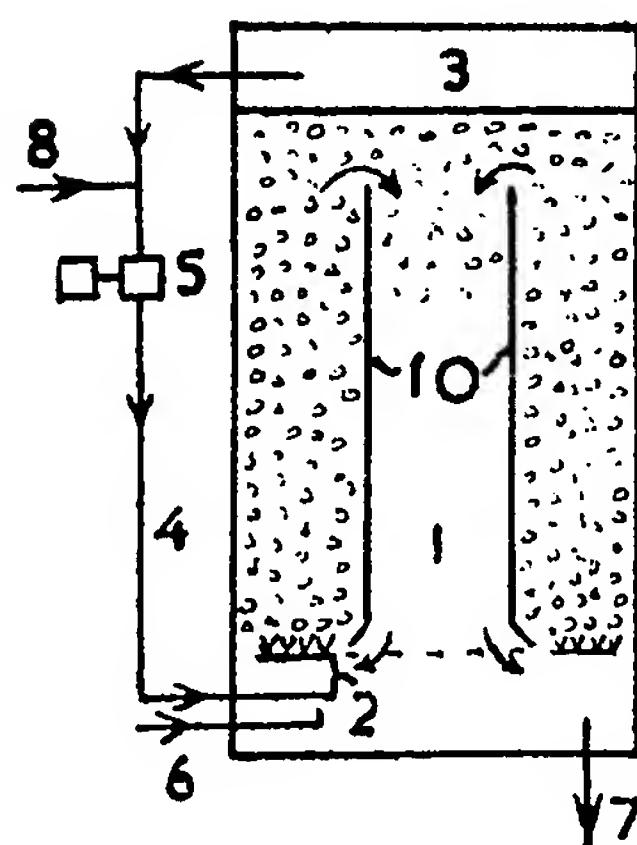


FIG. 5

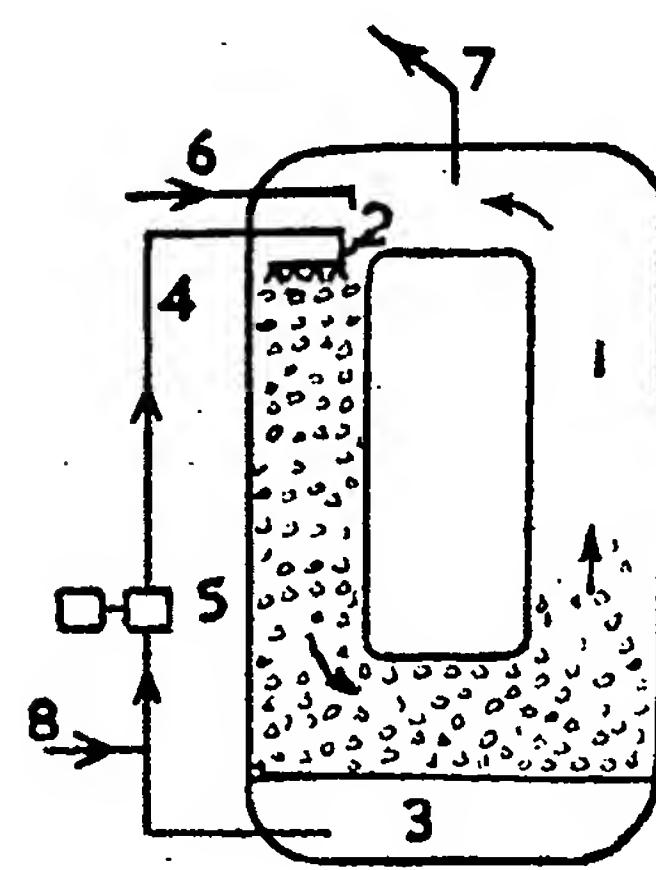


FIG. 6